

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2001-196201

(43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl.

H01C 7/00
C03C 3/089
C03C 8/02

(21)Application number : 2000-184529

(71)Applicant : SUMITOMO METAL

ELECTRONICS DEVICES INC
TANAKA KIKINZOKU KOGYO
KK

(22)Date of filing :

14.06.2000

(72)Inventor : FUKAYA MASASHI

HIGUCHI CHIAKI
WATANABE YOSHINOBU

(30)Priority

Priority number : 11306238

Priority date : 28.10.1999

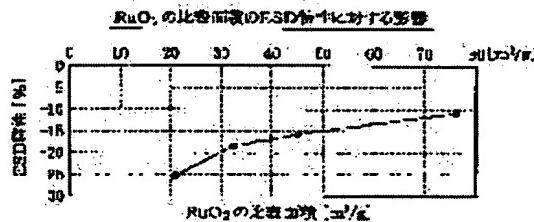
Priority country : JP

(54) THICK FILM RESISTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form, on a ceramic substrate with low thermal expansion, a lead-free thick film resistor with a stable resistance which is hard to get affected by transitions of a burning process.

SOLUTION: The main component of the thick film resistor is RuO₂ and SiO₂-B₂O₃-K₂O glass, the composition of which is 60 wt.% ≤SiO₂≤85 wt.%, 15 wt.%≤B₂O₃≤40 wt.%, 0.1 wt.%≤K₂O≤10 wt.%, and impurities ≤3 wt.%, where RuO₂ with its specific surface area of 30-80 m/g² is used, and the condition is appropriate which K₂O of 0.8-4 wt.%, with RuO₂:100 wt.%, is fixed onto RuO₂. Furthermore, in making a high resistor of 100 kΩ/(square) and more, it is desirable to add glass containing oxide of a transition metal and B₂O₃ to the thick film resistor, or to add oxide of a transition metal of 5 wt.% and less to the thick film resistor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] RuO₂ It is the thick film resistor which is a thick film resistor containing SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass, and is characterized by the presentation of said SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass being 60wt% <=SiO₂<=85wt% 15wt%<=B-2 O₃<=40wt% 0.1wt%<=K₂O<=10wt% impurity<=3wt%.

[Claim 2] Said RuO₂ Specific surface area is a thick film resistor according to claim 1 characterized by being 30-80m² / g.

[Claim 3] Said RuO₂ In a front face, it is RuO₂. : Thick film resistor according to claim 1 or 2 characterized by 0.8 - 4wt% K₂O having adhered to 100wt%.

[Claim 4] A transition-metals oxide and B-2 O₃ Thick film resistor according to claim 1 to 3 characterized by adding the addition glass to contain.

[Claim 5] The thick film resistor according to claim 1 to 4 characterized by adding the oxide of the transition metals not more than 5wt%.

[Claim 6] said SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass -- ZrO₂ a particle -- 1 - 20wt% -- thick film resistor according to claim 1 to 5 characterized by being added.

[Claim 7] Said ZrO₂ A particle is a thick film resistor according to claim 6 characterized by mean particle diameter (D₅₀) being 3 micrometers or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thick film resistor which does not contain lead.

[0002]

[Description of the Prior Art] When forming a resistor by the thick-film method on the surface of a ceramic substrate, a thick film resistor pattern is printed with a thick film resistor paste, and he calcinates this, and is trying to form a thick film resistor conventionally. Current and a thick film resistor are the sizes of the temperature characteristic and resistance range, and, generally the mixture of Ru oxide and glass is used. However, the glass used for the thick film resistor contained lead (Pb) by the following reasons.

[0003] (1) The electric resistance of a thick film resistor is realized in both resistance by contact of the impalpable powder of conductive material (Ru oxide), and the resistance obtained through the thin film of the glass between conductive material. However, when forming the thick film resistor of the high resistance more than 100kohm/**, in order to lessen conductive material, the resistance obtained through the film of the glass between conductive material becomes dominant, and resistance tends to change by slight fluctuation of a baking process. a this cure sake -- RuO₂ Pb₂ Ru 2O₆ with high resistivity, and Bi₂ Ru 2O₇ etc. -- the approach of making [many] the rate of the electric conduction by contact of conductive material by making [many] the blending ratio of coal of conductive material is adopted, using Ru multiple oxide as conductive material.

[0004] However, it will decompose selectively in a baking process and Ru multiple oxide will make the property of a thick film resistor instability. For example, Bi₂ Ru 2O₇ A case is decomposed as follows. By the solution, it is RuO₂ in a thick film resistor Bi₂ Ru₂ O₇ ->2RuO₂+Bi₂ O₃ at this rate. Bi₂ Ru 2O₇ It is intermingled. In order to prevent such decomposition, it is necessary to use PbO content glass for the glass of a thick film resistor.

[0005] (2) If PbO is included in the glass of a thick film resistor, properties, such as the melting point of glass and a coefficient of thermal expansion, can be adjusted easily, and property adjustment of a thick film resistor is easy.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, a leaden activity needs to develop preferably the thick film resistor which does not use lead immediately from an environmental problem.

[0007] Moreover, although it is necessary to apply compressive force to a thick film resistor from a ceramic substrate, and to prevent progress of a micro crack, therefore to make the coefficient of thermal expansion of a thick film resistor smaller than the coefficient of thermal expansion of a ceramic substrate in order to secure the long-term stability of a thick film resistor The coefficient of thermal expansion of Ru multiple oxide is 8.0 - 10.0x10⁻⁶/degree C. Since it is quite larger than the coefficient of thermal expansion (4 - 6x10⁻⁶/degree C) of the ceramic substrate of low thermal expansion, It is desirable to use RuO₂ (5 - 6x10⁻⁶/degree C) with a small coefficient of thermal expansion as conductive material to a ceramic substrate.

[0008] However, it is RuO₂ as mentioned above. Since resistivity is smaller than Ru multiple oxide, it is a high resistor more than 100kohm/** RuO₂ It is RuO₂ when forming by the thick film resistor of a system. It is necessary to lessen the blending ratio of coal and to make [many] the blending ratio of coal of glass, and resistance tends to change by slight fluctuation of a baking process.

[0009] Moreover, although the approach of printing overcoat glass on the surface of a thick film resistor, and carrying out simultaneous baking of both is proposed in order to apply compressive force to a thick film resistor, a printing routing counter increases and this approach has the fault to which production efficiency falls. And in order to have to perform adjustment (laser trimming) of the resistance of the thick film resistor after baking through overcoat glass, the probe for resistance measurement used at the time of laser trimming becomes dirty with glass, the measurement error of resistance becomes large with the dirt, and there is also a fault that trimming precision falls.

[0010] This invention is made in consideration of such a situation, therefore the object does not contain lead, but the thick film resistor by which the resistance which cannot be easily influenced by the baking process of fluctuation was moreover stabilized can be formed without overcoat glass, and it is in offering the thick film resistor which can improve productivity, trimming nature, and quality.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the thick film resistor of claim 1 of this invention is RuO₂. The presentation of the glass is as follows including SiO₂-B-2 O₃-K₂ O glass.

60wt%<=SiO₂<=85wt% 15wt%<=B-2 O₃<=40wt% 0.1wt%<=K₂ O<=10wt% impurity<=3wt%

[0012] In almost all cases, a thick film resistor is calcinated below 900 degrees C, and, generally, is calcinated at about 850 degrees C in many cases. this -- the surface of a ceramic substrate -- RuO₂ in order to use low-melt point point metals, such as Ag and Au, as a conductor It is for antiflashing. In order to calcinate a thick film resistor at 850 degrees C, it is desirable for the transition point of the glass included in a thick film resistor to be 650 degrees C or less.

[0013] A glass transition point becomes 650 degrees C or less by considering as the above-mentioned presentation, and the SiO₂-B-2 O₃-K₂ O glass contained in the thick film resistor of this invention can be calcinated at 850 degrees C. In this case, if there is less K₂ O than 0.1wt(s)% in order that K₂ O in glass may play the role which lowers a glass transition point, it is difficult for a glass transition point to become higher than 650 degrees C, and to calcinate a thick film resistor at 850 degrees C. Although Na₂ O and Li₂ O can also lower the glass transition point other than K₂ O, if Na₂O and Li₂ O are used, in order to change to a temperature coefficient's of resistance (TCR:temperature coefficientof resistance's) minus side a lot, the temperature characteristic of a thick film resistor gets worse. A glass transition point can be lowered without worsening the temperature characteristic of a thick film resistor like this point and this invention, if K₂ O is used.

[0014] However, if K₂ O in glass increases too much, since the coefficient of thermal expansion (TEC:coefficient of thermal expansion) of glass will become large, it is not desirable to make [many] the loadings of K₂ O superfluously. Like this invention, if the loadings of K₂ O in glass are less than [10wt%], the coefficient of thermal expansion of glass will become less than [6.0x10-6/degree C], and the coefficient of thermal expansion of the thick film resistor mixed with RuO₂ (coefficient of thermal expansion: 5 - 6x10-6/degree C) will become less than [6.0x10-6/degree C]. For this reason, when this thick film resistor is formed in the ceramic substrate of low thermal expansion (4 - 6x10-6/degree C), compressive force joins a thick film resistor, or slight tensile force is only added, and big tensile force is not added. Thereby, the resistance value change after laser trimming is small, and can obtain the stable thick film resistor.

[0015] In this case, it is RuO₂ like claim 2. It is good for specific surface area to use the thing of 30-80m² / g. That is, RuO₂ There is an inclination to become easy to concentrate a charge and for an ESD (electro static discharge) property to fall, so that specific surface area becomes small.

According to this invention person's test result mentioned later, it is RuO₂. If specific surface area is more than 30m²/g, a desirable ESD property is securable. However, RuO₂ It is RuO₂ when specific surface area exceeds 80m² / g. Since there is a possibility of an oxidation catalyst operation becoming strong and making the organic substance igniting spontaneously, it is RuO₂. As for specific surface area, it is desirable that it is below 80m²/g.

[0016] Moreover, it is RuO₂ like claim 3. To a front face, it is RuO₂. : It is good to change into the condition that 0.8 - 4wt% K₂ O has adhered, to 100wt%. RuO₂ Surface K₂ O is RuO₂. It is made to adhere in a manufacture process. RuO₂ Surface K₂ O is SiO₂-B-2 O₃-K₂ O glass and RuO₂. Wettability is raised, the flow obtained through glass is stabilized, while playing the role which makes small the change in resistance (burning-temperature dependency) by change of burning

temperature, concentration of a charge is prevented and the role which raises an ESD property is also played. RuO₂ If the above-mentioned effectiveness is small and there is less than [0.8wt%] than 4wt%, since flow resistance of glass will fall and a temperature coefficient of resistance will change to minus a lot, surface K₂O is RuO₂. As for surface K₂O coating weight, it is desirable to carry out to 0.8 - 4wt%. [more]

[0017] Moreover, it is the oxide of transition metals, and B-2 O₃ like claim 4. You may make it add the addition glass to contain to a thick film resistor. The borate containing the transition metals in this addition glass has the conductivity by electronic conduction, and shows a semi-conductor-property. Therefore, when surge voltage is impressed, this addition glass prevents a charge focusing locally, and plays the role which prevents destruction of the glass of a thick film resistor. When this property to sheet resistance is large, the addition effectiveness of addition glass becomes large. However, a temperature coefficient of resistance shifts this addition glass to minus in order to show a semi-conductor-property. Therefore, in order to satisfy both a temperature coefficient of resistance and an ESD property, in the case of the thick film resistor of 100kohm/**, it is desirable to make the addition of addition glass 3 - 15wt%.

[0018] Moreover, the transition-metals oxide not more than 5wt% may be added like claim 5. If the addition of the transition-metals oxide to a thick film resistor is less than [5wt%], the temperature coefficient of resistance of a thick film resistor can be adjusted to arbitration by adjusting the addition of a transition-metals oxide. In addition, when the addition of a transition-metals oxide exceeds 5wt(s)% , there is a possibility that resistance may not be stabilized.

[0019] By the way, if, as for a thick film resistor, a current flows, self-generation of heat will be carried out and temperature will rise. The amount of resistance value changes of a thick film resistor becomes large, and stable electrical characteristics are not acquired, so that the amount of temperature rises by generation of heat becomes large, since a thick film resistor has the temperature characteristic from which resistance changes with temperature changes. Furthermore, if a thick film resistor carries out a temperature rise across a heat-resistant limitation, a crack will arise in a thick film resistor. Therefore, it is desirable to raise the heat dissipation nature of a thick film resistor, and to lessen the temperature rise by generation of heat as much as possible from electrical characteristics and heat-resistant both sides.

[0020] However, in order that a thick film resistor may raise electrical characteristics, such as a temperature coefficient of resistance (TCR) and ESD, glass with small thermal conductivity is used. Since the thermal conductivity (heat dissipation nature) of a thick film resistor worsens, in order to suppress the temperature rise by generation of heat in tolerance by this, it is necessary to lessen maximum electric power supplied to a thick film resistor, and to lessen generation of heat of a thick film resistor, and the part and power-proof nature (thermal resistance) become low. Especially when forming a thick film resistor on a glass ceramic substrate with small thermal conductivity, the heat dissipation nature of a thick film resistor gets still worse, and power-proof nature becomes still lower.

[0021] then, the SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass which is glass of a thick film resistor like claim 6 -- ZrO₂ a particle -- 1 - 20wt% -- it is good to make it add. Here, it is ZrO₂. Thermal conductivity is larger than glass and, moreover, a particle is ZrO₂ at the burning temperature (900 degrees C or less) of a thick film resistor. In order that a particle and SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass may not react, It is ZrO₂ of optimum dose to SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass. Without degrading the electrical characteristics of a thick film resistor, if a particle is added, the thermal conductivity of a thick film resistor can be enlarged, heat dissipation nature can be raised, and it becomes possible to raise power-proof nature. Here, it is ZrO₂. It is checked from the experimental result which mentions the proper range of the addition of a particle later that it is 1 - 20wt%.

[0022] However, ZrO₂ in a thick film resistor It is ZrO₂ in a thick film resistor that the distributed condition of a particle is uneven. Local generation of heat arises in a part with few particles, power-proof nature falls by the local temperature rise, and it is ZrO₂. The addition effectiveness of a particle decreases. According to this invention persons' experimental result, it is ZrO₂. It is ZrO₂ when the particle size of a particle is large. It is difficult to make homogeneity distribute a particle to the whole thick film resistor, and it is ZrO₂. The addition effectiveness of a particle decreases.

[0023] Then, it is ZrO₂ like claim 7. It is desirable to set mean particle diameter (D50) of a particle

to 3 micrometers or less. It is ZrO₂ if it is this particle size. It becomes possible to make homogeneity distribute a particle mostly to the whole thick film resistor, and it is ZrO₂. The addition effectiveness of a particle becomes large.

[0024]

[Embodiment of the Invention] The thick film resistor of the [example 1] example 1 is RuO₂. SiO₂-B-2 O₃-K₂ O glass is used as a principal component, and the additive (addition glass, oxide of transition metals) mentioned later is not added. The presentation of the SiO₂-B-2 O₃-K₂ O glass used here is impurity <=3wt% 60wt%<=SiO₂<=85wt%, 15wt%<=B-2 O₃<=40wt%, and 0.1wt%<=K₂ O<=10wt%.

[0025] this invention persons produced glass A-G of a presentation of the following table 1, and measured the coefficient of thermal expansion (TEC) and glass transition point of each glass A-G.

[0026]

[A table 1]

ガラスの種類

ガラス 種類	SiO ₂ (wt%)	B ₂ O ₃ (wt%)	K ₂ O (wt%)	Na ₂ O (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	ZnO (wt%)	Li ₂ O (wt%)	TEC ($\times 10^6$ °C)	転移点 (°C)
A	79.7	16.9	2.3	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	490
B	77.6	16.8	4.6	0.1	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	485
C	75.6	21.1	2.3	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1	490
D	73.5	21.1	4.4	0.1	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	486
E	75.6	16.8	6.3	0.1	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	4.2	492
F	69.6	27.3	1.8	0.2	0.8	0.0	0.5	0.0	0.0	3.2	500
G	72.6	15.8	10.0	0.0	1.3	0.1	0.2	0.0	0.0	5.5	484

[0027] The presentations of glass A-G of this table 1 are 69.6wt%<=SiO₂<=79.7wt%, 15.8wt%<=B-2 O₃<=27.3wt%, and 1.8wt%<=K₂ O<=10.0wt%. The coefficient of thermal expansion (TEC) of each glass A-G is 2.8 - 5.5x10-6/degree C, and a glass transition point is 484-500 degrees C.

[0028] It is RuO₂ about each glass A-G of a table 1, respectively. Since it mixed, the sample of seven kinds of thick film resistors shown in the following table 2 was produced and the sheet resistance, the temperature coefficient of resistance (TCR), the rate of a change in resistance by ESD, and burning-temperature dependency of each sample were measured, the measurement result is shown in the following table 2. In addition, the sample of each thick film resistor is CaO-aluminum2 O₃-SiO₂-B-2 O₃, as shown in drawing 6. It is formed in the low-temperature baking ceramic substrate of a system, and size serves as line breadth of 1.0mm, and die length of 2.0mm. the electrode with which the both ends of the sample of a thick film resistor were formed in the low-temperature baking ceramic substrate -- a conductor (silver conductor) -- it is formed in piles upwards. It is formed as all the samples of the table 3 mentioned later, a table 4, a table 6 - a table 8 are also shown in drawing 6.

[0029]

[A table 2]

添加物を含まない厚膜抵抗体の特性

サンプル	RuO ₂			ガラス			シート 抵抗値 (Ω/□)	TCR (×10 ⁻⁴ /℃)	ESD (%)	焼成温度 依存性 (%/℃)	トランジスタ 熱サイクル (1000サイクル) (%)
	K ₂ O	BET	配合量 (wt%)	種類	BET	配合量 (wt%)					
1	2.4	45	7.5	A	17.1	92.5	95,000	-68	-9.5	-0.7	+0.3
2	2.4	45	7.2	B	15.5	92.8	103,000	-90	-9.2	-0.6	+0.3
3	2.4	45	7.5	C	16.6	92.5	108,000	-92	-9.1	-0.7	+0.3
4	2.4	45	7.2	D	15.1	92.8	90,000	-90	-9.2	-0.7	+0.5
5	2.4	45	6.8	E	15.4	93.2	92,000	-93	-9.5	-0.6	+0.7
6	2.4	45	7.5	F	13.6	92.5	97,000	-98	-9.3	-0.6	+0.3
7	2.4	45	7.5	G	14.5	92.5	92,000	-98	-9.7	-0.5	+0.8

[0030] The samples 1-7 of each thick film resistor are RuO₂. To a front face, it is RuO₂. : To 100wt%, 2.4wt% K₂O adheres and it is RuO₂. Specific surface area (BET) is 45m² / g, and the specific surface area (BET) of glass is 13.6-17.1m² / g. The sheet resistance of each samples 1-7 is 90-108kohm/**, a temperature coefficient of resistance (TCR) is -68 - -98x10⁻⁶/degree C, and a burning-temperature dependency is [the rate of a change in resistance by ESD is -9.1--9.7%, and] - 0.5--0.7%/degree C. Each samples 1-7 are settled in the range where all the data of a temperature coefficient of resistance (TCR), the rate of a change in resistance by ESD, and a burning-temperature dependency are desirable.

[0031] In addition, measurement of the rate of a change in resistance by ESD was performed by impressing the electrical potential difference of 2kV five pulses. Moreover, a burning-temperature dependency is a rate of a resistance value change to change of burning temperature (%/degree C), for example, the sheet resistance when calcinating at 850 degrees C is 100kohm/**, and if the sheet resistance when calcinating at 840 degrees C is 93kohm/**, a burning-temperature dependency will be computed as follows.

[0032] Burning-temperature dependency = (100-93)/(850-840) = 0.7%/degree C, next RuO₂ The result of the trial which evaluates the range where specific surface area (BET) is desirable and which went to accumulate is shown in the following table 3.

[0033]

[A table 3]

RuO₂ の比表面積の評価

サンプル	RuO ₂			ガラス			シート 抵抗値 (Ω/□)	TCR (×10 ⁻⁴ /℃)	ESD (%)	焼成温度 依存性 (%/℃)	トランジスタ 熱サイクル (1000サイクル) (%)
	K ₂ O	BET	配合量 (wt%)	種類	BET	配合量 (wt%)					
8	2.4	22	7	A	17.1	93	212,000	-68	-25.6	-0.9	+0.3
9	2.4	33	7	A	17.1	93	221,000	-70	-18.7	-0.9	+0.6
10	2.4	45	7	A	17.1	93	227,000	-75	-15.8	-0.9	+0.4
11	2.4	76	7	A	17.1	93	233,000	-65	-11	-0.8	+0.2

[0034] Each samples 8-11 are RuO₂. Conditions other than specific surface area (BET) are made the same, and it is RuO₂. Only specific surface area (BET) is changed. RuO₂ measured by this trial The relation between specific surface area (BET) and the rate of a change in resistance by ESD is expressed with the graph to drawing 1 .

[0035] It is RuO₂ so that clearly from a table 3. It is RuO₂, although a temperature coefficient of resistance (TCR) and a burning-temperature dependency seldom change even if specific surface area (BET) changes. There is an inclination to become easy to concentrate a charge and for an ESD property to fall, so that specific surface area becomes small. Generally, since the one smaller than - 10% is desirable, the rate of a change in resistance by ESD is RuO₂. It is desirable that specific surface area (BET) is more than 30m² / g (refer to drawing 1). However, RuO₂ It is RuO₂ when specific surface area (BET) becomes larger than 80m² / g. Since there is a possibility that it may

become easy to generate an oxidation catalyst operation, and it may ignite spontaneously, it is RuO₂. As for specific surface area (BET), it is desirable that they are below 80m² / g.

[0036] Next, RuO₂ The result of the trial which evaluates the range where the coating weight of K₂O adhering to a front face is desirable and which was performed for accumulating is shown in a table 4. This test result is expressed with the graph to drawing 2 and drawing 3 .

[0037]

[A table 4]

RuO₂ 表面のK₂Oの付着量の評価

サンプル	RuO ₂			ガラス			シート 抵抗値 (□/□)	TCR (×10 ⁻³ °C)	ESD (%)	焼成温度 依存性 (%/°C)	トミング後 熱サイクル (1000サイクル) (%)
	K ₂ O	BET	配合量 (wt%)	種類	BET	配合量 (wt%)					
12	0	31	15.5	A	17.1	84.5	96,000	360	-30	-6	+0.6
13	0.8	33	11	A	17.1	89	97,000	70	-9.5	-0.87	+0.4
14	2.4	33	7.5	A	17.1	92.5	98,000	3	-8.5	-0.71	+0.3
15	3.2	32	7.5	A	17.1	92.5	102,000	-50	-7.5	-0.51	+0.3
16	4.4	33	7.5	A	17.1	92.5	95,000	-190	-7	-0.55	+0.3

[0038] RuO₂ Surface K₂O is SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass and RuO₂. The role which the flow obtained through glass is stabilized, wettability is raised, prevents concentration of a charge while playing the role which makes small the change in resistance (burning-temperature dependency) by change of burning temperature, and raises an ESD property is also played.

[0039] A sample 12 is RuO₂. Since K₂O has not adhered to a front face, it becomes easy to generate concentration of a charge, the rate of a change in resistance by ESD will become large too much, and it will separate from the desirable range. And RuO₂ When K₂O has not adhered to a front face SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass and RuO₂ Since the flow which wettability falls and is obtained through glass is not stabilized, The change in resistance (burning-temperature dependency) by change of burning temperature becomes large too much, and it separates from the desirable range (the one smaller -1% /than degree C of a burning-temperature dependency is desirable).

[0040] On the other hand, RuO₂ To a front face, it is RuO₂. : When K₂O beyond 0.8wt% has adhered to 100wt% (samples 13-16), it fits in the range where both the rates of a change in resistance and burning-temperature dependencies by ESD are desirable. For this, K₂O of the front face of RuO₂ is SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass and RuO₂. It is for also playing the role which the flow obtained through glass is stabilized, wettability is raised, prevents concentration of a charge while playing the role which makes small the change in resistance (burning-temperature dependency) by change of burning temperature, and raises an ESD property.

[0041] However, RuO₂ With the sample 16 whose surface K₂O coating weight is 4.4wt(s)%, K₂O coating weight increases too much, flow resistance of glass falls, and a temperature coefficient of resistance (TCR) changes to minus a lot. Therefore, RuO₂ As for surface K₂O coating weight, it is desirable to carry out to 0.8 - 4wt%.

[0042] Even when the coefficient of thermal expansion of a thick film resistor becomes less than [6.0x10⁻⁶/degree C] and he has no overcoat glass since the coefficient of thermal expansion of glass is 2.8 - 5.5x10⁻⁶/degree C as shown in a table 1, the resistance value change after trimming is small. Moreover, RuO₂ Since K₂O is made to adhere to a front face, it is glass and RuO₂. Wettability is good and cannot be easily influenced by the baking process of fluctuation. For this reason, while the high resistor more than 100kohm/** is also stabilized and being able to form it, it is not necessary to include PbO.

[0043] Moreover, since overcoat glass is not needed, it can be lost that the probe for resistance measurement used at the time of trimming becomes dirty with glass, resistance can be measured with a sufficient precision, and trimming precision can be improved.

[0044] The thick film resistor of the [example 2] example 2 is RuO₂. To mixture with SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass, it is a transition-metals oxide and B-2 O₃. The addition glass to contain was added or the transition-metals oxide not more than 5wt% is added. The transition-metals oxides used here are oxides, such as Zn, Fe, Co, Mn, Cu, Ta, Cr, and Ti.

[0045] Since this invention persons produced the addition glass 101-104 of a presentation of the following table 5, produced the samples 21-38 shown in the following table 6 using this addition glass 101-104 and measured the sheet resistance, the temperature coefficient of resistance (TCR), the rate of a change in resistance by ESD, and burning-temperature dependency of each samples 21-38, they show that measurement result in the following table 6.

[0046]

[A table 5]

添加ガラスの種類

添加ガラス	SiO ₂ (wt%)	B ₂ O ₃ (wt%)	K ₂ O (wt%)	Na ₂ O (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	CuO (wt%)	ZnO (wt%)	Ta ₂ O ₅ (wt%)	MnO ₂ (wt%)	TEC (×10 ⁻⁴ °C)	転移点 (°C)
101	6.2	28.4	0	0	0	0	0	57.3	4.5	0		
102	0	33.2	0	0	0.4	0	0	65.4	0	0	4.16	568
103	5	30	0	0	0	0	0	65	0	0		
104	15	35	0	0	0	0	50	0	0	0		

[0047]

[A table 6]

添加物入りの厚膜導体の特性

サンプル	RuO ₂			ガラス		遷移金属酸化物		添加ガラス		シート抵抗値 (Ω/□)	TCR (×10 ⁻⁴ °C)	ESD (%)	焼成温度 依存性 (%/°C)	トリミング後 熱サイクル (1000°Fイクル) (%)		
	K ₂ O	BET	配合量 (wt%)	種類	BET	配合量 (wt%)	種類	配合量 (wt%)	種類	配合量 (wt%)						
21	2.4	45	7	A	17.5	93			0	103	1	256,000	103	-150	-9.8	+0.5
22	2.4	45	8	A	17.5	92			0	103	1	25,000	10	72	-2.2	+0.4
23	2.4	45	7	A	17.5	93			0	103	2	290,000	-240	-7.2	-0.7	+0.3
24	2.4	45	8	A	17.5	92			0	103	2	31,000	-3	-1.7	-0.7	+0.3
25	2.4	45	7	A	17.5	93			0	103	5	380,000	-330	-2.4	-0.8	+0.4
26	2.4	45	8	A	17.5	92			0	103	5	48,000	-29	-0.8	-0.8	+0.5
27	2.4	45	7	A	17.5	93			0	103	10	420,000	-380	-1.3	-0.8	+0.3
28	2.4	45	8	A	17.5	92			0	103	10	61,000	-40	-1.1	-0.7	+0.4
29	2.4	45	7	A	17.5	93	CuO	1	103	5	240,000	-170	-4.3	-0.8	+0.3	
30	2.4	45	8	A	17.5	92	CuO	1	103	5	35,000	21	-1.5	-0.8	+0.3	
31	2.4	45	6	A	17.5	94	CuO	2	103	5	180,000	-98	-9.5	-0.8	+0.4	
32	2.4	45	7	A	17.5	93	CuO	2	103	5	510,000	69	-6.6	-0.8	+0.3	
33	2.4	45	7	A	17.5	93	CuO	2	101	5	170,000	-87	-9.1	-0.8	+0.2	
34	2.4	45	7	A	17.5	93	Cu ₂ O	2	102	5	174,000	-93	-9.3	-0.7	+0.4	
35	2.4	45	7	A	17.5	93	104	4	103	5	186,000	-95	-9.2	-0.7	+0.3	
36	3.2	32	8	B	15.5	92	104	4	103	5	97,000	-8	-2.4	-0.6	+0.4	
37	0.8	33	11	D	15.1	89	104	1	102	7	105,000	-18	-3.3	-0.7	+0.4	
38	4.4	33	6	A	17.1	94	CuO	3	103	10	133,000	-145	-8.8	-0.8	+0.4	

[0048] addition glass 101-104 -- B-2 O₃ 28.4 - 35wt% -- ZnO which it contains and is a transition-metals oxide, or CuO -- 50 - 65.4wt% -- it contains. The samples 21-38 of each thick film resistor are RuO₂. To a front face, it is RuO₂. : To 100wt%, 0.8 - 4.4wt% K₂O adheres, and it is RuO₂. Specific surface area (BET) is 32-45m² / g, and the specific surface area (BET) of glass is 15.1-17.5m² / g.

[0049] sample 29- CuO [which is a transition-metals oxide 34 and 38] or Cu₂O 1 - 3wt% -- it is added. The addition of the addition glass of each samples 21-38 is 1 - 10wt%. In addition, it is added by samples 35-37 instead of the addition glass 104 containing CuO being a transition-metals oxide. Therefore, two kinds of addition glass is added by samples 35-37.

[0050] Next, the result of the trial which evaluates the addition effectiveness of addition glass and which went to accumulate is shown in a table 7.

[0051]
[A table 7]

添加ガラスの添加効果の評価

サンプル	RuO ₂			ガラス			添加ガラス		シート抵抗値 (Ω/□)	TCR (×10 ⁻⁴ °C)	ESD (%)	焼成温度 依存性 (%/°C)	トミング後 熱サイクル (1000サイクル) (%)	
	K ₂ O	BET	配合量 (wt%)	種類	BET	配合量 (wt%)	種類	配合量 (wt%)						
41	2.4	45	7	A	17.1	93			0	227,000	-75	-15.8	-0.9	+0.3
42	2.4	45	8	A	17.1	92			0	19,000	147	-3.6	-0.6	+0.3
43	2.4	45	7	A	17.5	93	103	1	256,000	-150	-9.8	-0.7	+0.3	
44	2.4	45	8	A	17.5	92	103	1	25,000	72	-2.2	-0.7	+0.3	
45	2.4	45	7	A	17.5	93	103	2	290,000	-240	-7.2	-0.7	+0.4	
46	2.4	45	8	A	17.5	92	103	2	31,000	-3	-1.7	-0.7	+0.4	
47	2.4	45	7	A	17.5	93	103	5	380,000	-330	-2.4	-0.8	+0.5	
48	2.4	45	8	A	17.5	92	103	5	48,000	-29	-0.8	-0.8	+0.6	
49	2.4	45	7	A	17.0	93	103	10	420,000	-380	-1.3	-0.8	+0.6	
50	2.4	45	8	A	17.5	92	103	10	61,000	-40	-1.1	-0.7	+0.7	

[0052] The borate containing the transition metals in addition glass 103 (Zn) has the conductivity by electronic conduction, and shows a semi-conductor-property. Therefore, when surge voltage is impressed, this addition glass 103 prevents a charge focusing locally, and plays the role which prevents destruction of the glass of a thick film resistor. When this property to sheet resistance is large, the addition effectiveness of addition glass 103 becomes large.

[0053] The relation between the addition of the addition glass 103 for which it asked from the data of a table 7, the rate of a change in resistance by ESD, and sheet resistance is expressed with the graph to drawing 4 . An ESD property improves, so that an ESD property will worsen and the addition of addition glass 103 will increase, if addition glass 103 is not added [so that clearly from drawing 4 / when sheet resistance is smaller than 100kohm/**] when sheet resistance is larger than 100kohm/** although a good ESD property is securable even if it does not add addition glass 103. Therefore, when sheet resistance is larger than 100kohm/**, it is carrying out optimum dose addition of the addition glass, and an ESD property can be improved effectively.

[0054] Next, the result of the trial which evaluates the addition effectiveness of CuO which is a transition-metals oxide and which went to accumulate is shown in a table 8.

[0055]

[A table 8]

CuOの添加効果の評価

サンプル	RuO ₂			ガラス			遷移金属酸化物		添加ガラス		シート抵抗値 (Ω/□)	TCR (×10 ⁻⁴ °C)	ESD (%)	焼成温度 依存性 (%/°C)	トミング後 熱サイクル (1000サイクル) (%)	
	K ₂ O	BET	配合量 (wt%)	種類	BET	配合量 (wt%)	種類	配合量 (wt%)	種類	配合量 (wt%)						
51	2.4	45	7	A	17.5	93			0	103	5	380,000	-330	-2.4	-0.8	+0.3
52	2.4	45	8	A	17.5	92			0	103	5	48,000	-29	-0.8	-0.8	+0.3
53	2.4	45	7	A	17.5	93	CuO	1	103	5	240,000	-170	-4.3	-0.8	+0.3	
54	2.4	45	8	A	17.5	92	CuO	1	103	5	35,000	21	-1.5	-0.8	+0.4	
55	2.4	45	6	A	17.5	94	CuO	2	103	5	180,000	-98	-9.5	-0.8	+0.4	
56	2.4	45	7	A	17.5	93	CuO	2.5	103	5	510,000	-69	-6.6	-0.9	+0.5	

[0056] The relation of the addition of CuO, temperature coefficient of resistance (TCR), and sheet resistance which were calculated from the data of a table 8 is expressed with the graph to drawing 5 . A temperature coefficient of resistance (TCR) becomes small, so that a temperature coefficient of resistance (TCR) will become large and the addition of CuO will increase, if CuO is not added [so that clearly from this drawing 5 / when sheet resistance is smaller than 100kohm/**] when sheet resistance is larger than 100kohm/** although a temperature coefficient of resistance (TCR) is small even if it does not add CuO. Therefore, when sheet resistance is larger than 100kohm/**, it is carrying out optimum dose addition of the CuO, and a temperature coefficient of resistance (TCR)

can be improved effectively. However, since there is a possibility that resistance may not be stabilized when the addition of CuO exceeds 5wt(s)% , as for the addition of CuO, it is desirable that it is less than [5wt%]. In addition, the effectiveness as said example 1 that an example 2 is also the same can be acquired.

[0057] In [an example 3] and time, if, as for a thick film resistor, a current flows, self-generation of heat will be carried out and temperature will rise. The amount of resistance value changes of a thick film resistor becomes large, and stable electrical characteristics are not acquired, so that the amount of temperature rises by generation of heat becomes large, since a thick film resistor has the temperature characteristic from which resistance changes with temperature changes. Furthermore, if a thick film resistor carries out a temperature rise across a heat-resistant limitation, a crack will arise in a thick film resistor. Therefore, it is desirable to raise the heat dissipation nature of a thick film resistor, and to lessen the temperature rise by generation of heat as much as possible from electrical characteristics and heat-resistant both sides.

[0058] However, in order that a thick film resistor may raise electrical characteristics, such as a temperature coefficient of resistance (TCR) and ESD, glass with small thermal conductivity is used. Since the thermal conductivity (heat dissipation nature) of a thick film resistor worsens, in order to suppress the temperature rise by generation of heat in tolerance by this, it is necessary to lessen maximum electric power supplied to a thick film resistor, and to lessen generation of heat of a thick film resistor, and the part and power-proof nature (thermal resistance) become low. Especially when forming a thick film resistor on a glass ceramic substrate with small thermal conductivity, the heat dissipation nature of a thick film resistor gets still worse, and power-proof nature becomes still lower.

[0059] Then, it is ZrO₂ to the SiO₂-B-2 O₃-K₂ O glass which is glass of a thick film resistor in this example 3. He is trying to raise power-proof nature by adding a particle. Here, it is ZrO₂. Thermal conductivity is larger than glass and, moreover, a particle is ZrO₂ at the burning temperature (900 degrees C or less) of a thick film resistor. In order that a particle and SiO₂-B-2 O₃-K₂ O glass may not react, It is ZrO₂ of optimum dose to SiO₂-B-2 O₃-K₂ O glass. Without degrading the electrical characteristics of a thick film resistor, if a particle is added, the thermal conductivity of a thick film resistor can be enlarged, heat dissipation nature can be raised, and it becomes possible to raise power-proof nature.

[0060] this invention persons are ZrO₂ to a thick film resistor. In order to evaluate the addition effectiveness of a particle, many samples are produced, and it is ZrO₂. Since the power-proof nature assessment trial which evaluates the addition of a particle, sheet resistance, and relation with allowance maximum electric power was performed, the test result is shown in the following table 9.

[0061]

[A table 9]

ZrO₂ の添加効果の評価

サンプル	RuO ₂ (wt%)	ガラス		ZrO ₂ 添加量 (wt%)	シート抵抗値 (Ω/□)	許容最大電力 (W)
		種類	配合量 (wt%)			
61	8	A	92	0	82,000	0.1
62	8	A	91	1	81,000	0.2
63	8	A	87	5	84,000	0.4
64	8	A	82	10	86,000	0.5
65	8	A	72	20	85,000	0.5
66	11	A	89	0	11,000	1.0
67	11	A	79	10	11,500	2.5
68	26	A	74	0	950	0.9
69	26	A	64	10	1,050	2.1
70	36	A	64	0	105	0.9
71	36	A	54	10	115	2.1
72	57	A	43	0	11	0.8
73	57	A	33	10	11	2.2
74	8	B	92	0	97,000	0.2
75	8	B	82	10	99,000	0.6
76	8	C	92	0	92,000	0.1
77	8	C	82	10	95,000	0.5
78	8	D	92	0	77,000	0.2
79	8	D	82	10	79,000	0.5
80	8	E	92	0	75,000	0.1
81	8	E	82	10	76,000	0.5
82	8	F	92	0	83,000	0.2
83	8	F	82	10	84,000	0.5

[0062] On the glass ceramic substrate, the samples 61-83 of each thick film resistor shown in this table 9 were printed and calcinated, and were formed at the 1mmx1mm square. A glass ceramic substrate is CaO-SiO₂-aluminum₂O₃-B-2 O₃. The glass ceramic substrate (low-temperature baking ceramic substrate) which consists of mixture (system glass 60wt% and alumina 40wt%) was used. The presentation of the glass A, B, C, D, E, and F blended with each thick film resistor is shown in the table 1 shown above. Moreover, ZrO₂ added to each thick film resistor As for the particle, mean particle diameter (D50) used the thing 3 micrometers or less. In addition, mean particle diameter (D50) is the particle size of 50% of the particle side of accumulation particle size distribution to accumulation.

[0063] In this power-proof nature assessment trial, the electrical potential difference was impressed to the thick film resistor of each samples 61-83 for 5 seconds, the greatest electrical potential difference whose rate of a resistance value change of a thick film resistor is 0.1% or less was made into the allowance maximum electrical potential difference, and allowance maximum electric power was computed by the degree type from this allowance maximum electrical potential difference and the resistance of a thick film resistor.

Allowance maximum electric power = (the allowance maximum electrical potential difference)
2/resistance [0064] It is ZrO₂ even when which glass A, B, C, D, E, and F is used as glass of a thick film resistor, as shown in a table 9. The sample which added the particle is ZrO₂. As compared with the sample which does not add a particle, it was checked that allowance maximum electric power increases notably.

[0065] Moreover, it is ZrO₂ so that clearly from the samples 61-65 using Glass A. In the range whose addition of a particle is 1 - 10wt%, it is ZrO₂. It is ZrO₂, although allowance maximum electric power increases so that the addition of a particle increases. In the range whose addition of a particle is 10 - 20wt%, allowance maximum electric power hardly changes. Therefore, ZrO₂ The upper limit of the addition of a particle is good to consider as about 20wt%. Moreover, ZrO₂ It is ZrO₂ when there are few additions of a particle than 1wt%. There are little thermally conductive improvement in the thick film resistor by addition of a particle and effectiveness on a power-proof disposition. Therefore, ZrO₂ As for the addition of a particle, it is desirable that it is 1 - 20wt%. If it is this within the limits, change of sheet resistance can be small and electrical characteristics can

increase allowance maximum electric power, without seldom changing.

[0066] Moreover, according to this invention persons' experimental result, it is ZrO₂. It is ZrO₂ when the mean particle diameter (D₅₀) of a particle is larger than 3 micrometers. It is difficult to make homogeneity distribute a particle to the whole thick film resistor, and it is ZrO₂ in a thick film resistor. Local generation of heat arises in a part with few particles, and it is ZrO₂. The addition effectiveness of a particle decreases.

[0067] On the other hand, ZrO₂ It will be ZrO₂ if mean particle diameter (D₅₀) of a particle is set to 3 micrometers or less. It becomes possible to make homogeneity distribute a particle mostly to the whole thick film resistor, and the addition effectiveness of ZrO₂ particle becomes large.

[0068] In addition, it cannot be overemphasized that the thick film resistor of this invention is not limited to a glass ceramic substrate when printing and calcinating, but you may print and calcinate at the ceramic substrate of other classes, such as an alumina substrate.

[0069]

[Effect of the Invention] The thick film resistor of claim 1 of this invention can lower a glass transition point, without worsening the temperature characteristic of a thick film resistor, since 0.1 - 10wt% K₂O is included in the glass, including RuO₂ and SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass so that clearly from the above explanation. And since the coefficient of thermal expansion of a thick film resistor becomes less than [6.0x10⁻⁶/degree C], even if it forms this thick film resistor in the ceramic substrate of low thermal expansion (4 - 6x10⁻⁶/degree C), big tensile force does not join a thick film resistor from a ceramic substrate, but the resistance value change after laser trimming is small, and can obtain the stable thick film resistor.

[0070] Moreover, at claim 2, it is RuO₂. Since specific surface area uses the thing of 30-80m² / g, a desirable ESD property is securable.

[0071] Moreover, at claim 3, it is RuO₂. Since 0.8 - 4wt% K₂O is made to adhere to a front face, it is SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass and RuO₂. While being able to raise wettability and being able to make small the change in resistance (burning-temperature dependency) by change of burning temperature, concentration of a charge can be prevented and an ESD property can be raised.

[0072] Moreover, at claim 4, it is the oxide of transition metals, and B-2 O₃. Since the addition glass to contain was added to the thick film resistor, when surge voltage is impressed, a charge can prevent concentrating locally and can prevent destruction of the glass of a thick film resistor.

[0073] Moreover, like claim 5, since the transition-metals oxide not more than 5wt% was added to the thick film resistor, the addition of a transition-metals oxide can adjust the temperature coefficient of resistance of a thick film resistor to arbitration.

[0074] moreover, ZrO₂ which thermal conductivity is larger than it, and does not react to the SiO₂-B-2 O₃-K₂O glass which is glass of a thick film resistor with glass in claim 6 a particle -- 1 - 20wt% -- power-proof nature can be raised, without degrading the electrical characteristics of a thick film resistor, since it added.

[0075] Moreover, at claim 7, it is ZrO₂. Since mean particle diameter (D₅₀) of a particle was set to 3 micrometers or less, it is ZrO₂. The whole thick film resistor can be made to distribute a particle to homogeneity mostly, and it is ZrO₂. The addition effectiveness of a particle can be enlarged.

[Translation done.]

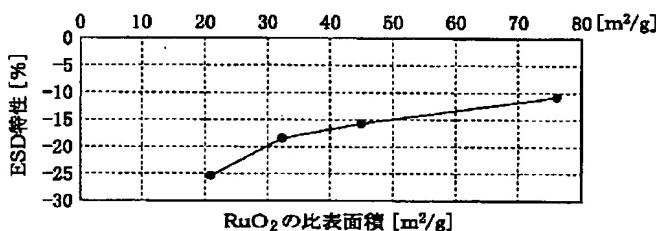
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1] RuO₂の比表面積のESD特性に対する影響



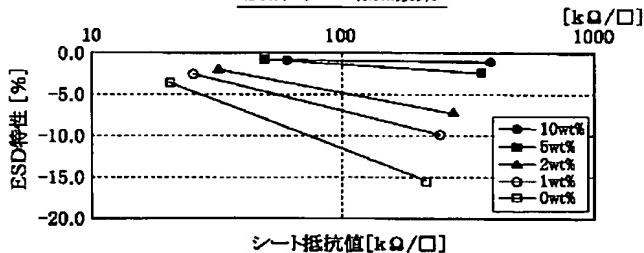
[Drawing 2] RuO₂表面のK₂O付着量とESD特性との関係



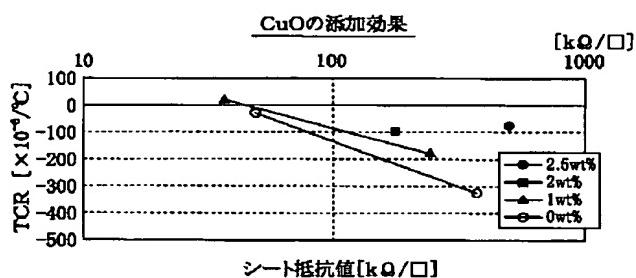
[Drawing 3] RuO₂表面のK₂O付着量と焼成温度依存性との関係



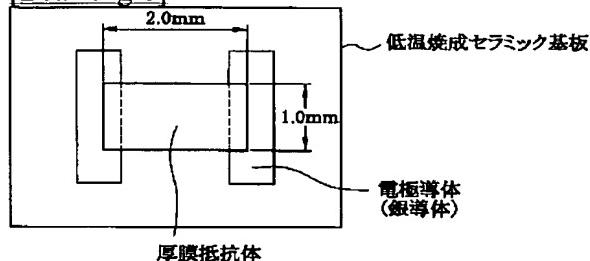
[Drawing 4] 添加ガラスの添加効果



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-196201
 (43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl. H01C 7/00
 C03C 3/089
 C03C 8/02

(21)Application number : 2000-184529 (71)Applicant : SUMITOMO METAL ELECTRONICS DEVICES INC
 TANAKA KINKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 14.06.2000 (72)Inventor : FUKAYA MASASHI
 HIGUCHI CHIAKI
 WATANABE YOSHINOBU

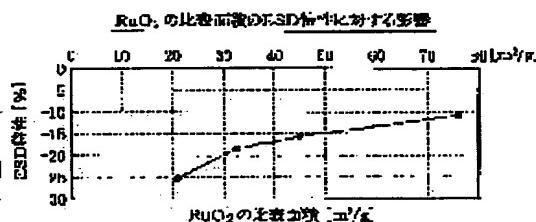
(30)Priority
 Priority number : 11306238 Priority date : 28.10.1999 Priority country : JP

(54) THICK FILM RESISTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form, on a ceramic substrate with low thermal expansion, a lead-free thick film resistor with a stable resistance which is hard to get affected by transitions of a burning process.

SOLUTION: The main component of the thick film resistor is RuO₂ and SiO₂-B₂O₃-K₂O glass, the composition of which is 60 wt.% ≤ SiO₂ ≤ 85 wt.%, 15 wt.% ≤ B₂O₃ ≤ 40 wt.%, 0.1 wt.% ≤ K₂O ≤ 10 wt.%, and impurities ≤ 3 wt.%, where RuO₂ with its specific surface area of 30-80 m²/g is used, and the condition is appropriate which K₂O of 0.8-4 wt.%, with RuO₂: 100 wt.%, is fixed onto RuO₂. Furthermore, in making a high resistor of 100 kΩ/(square) and more, it is desirable to add glass containing oxide of a transition metal and B₂O₃ to the thick film resistor, or to add oxide of a transition metal of 5 wt.% and less to the thick film resistor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.06.2003
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-196201
(P2001-196201A)

(43)公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 01 C 7/00
C 03 C 3/089
8/02

H 01 C 7/00
C 03 C 3/089
8/02

M 4 G 0 6 2
5 E 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全11頁)

(21)出願番号 特願2000-184529(P2000-184529)

(71)出願人 391039896

株式会社住友金属エレクトロデバイス
山口県美祢市大嶺町東分字岩倉2701番1

(22)出願日 平成12年6月14日 (2000.6.14)

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社
東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(31)優先権主張番号 特願平11-306238

(72)発明者 深谷 昌志

山口県美祢市大嶺町東分字岩倉2701番1
株式会社住友金属エレクトロデバイス内

(32)優先日 平成11年10月28日 (1999.10.28)

(74)代理人 100098420

弁理士 加古 宗男

(33)優先権主張国 日本 (JP)

最終頁に続く

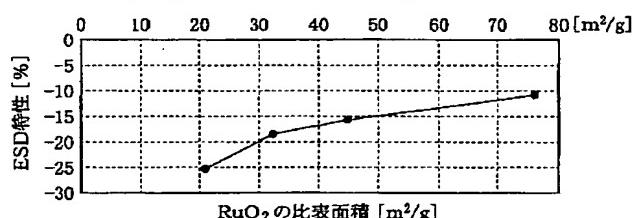
(54)【発明の名称】 厚膜抵抗体

(57)【要約】

【課題】 焼成過程の変動の影響を受けにくい抵抗値の安定した鉛フリーの厚膜抵抗体を、低熱膨張のセラミック基板に形成する。

【解決手段】 厚膜抵抗体は、RuO₂とSiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスを主成分とし、そのガラスの組成は6.0wt%≤SiO₂≤8.5wt%、1.5wt%≤B₂O₃≤4.0wt%、0.1wt%≤K₂O≤1.0wt%、不純物≤3wt%である。この場合、RuO₂は、比表面積が3.0~8.0m²/gのものを使用し、RuO₂の表面に、RuO₂:100wt%に対して、O:8~4wt%のK₂Oが付着している状態にすると良い。更に、100kΩ/□以上の高抵抗体を作る場合は、この厚膜抵抗体に、遷移金属の酸化物とB₂O₃とを含有する添加ガラスを添加したり、或は、5wt%以下の遷移金属の酸化物を添加することが好ましい。

RuO₂の比表面積のESD特性に対する影響



【特許請求の範囲】

【請求項1】 RuO_2 と $SiO_2 - B_2O_3 - K_2O$ ガラスとを含む厚膜抵抗体であって、前記 $SiO_2 - B_2O_3 - K_2O$ ガラスの組成は、
 $60\text{wt\%} \leq SiO_2 \leq 85\text{wt\%}$
 $15\text{wt\%} \leq B_2O_3 \leq 40\text{wt\%}$
 $0.1\text{wt\%} \leq K_2O \leq 10\text{wt\%}$
 不純物 $\leq 3\text{wt\%}$

であることを特徴とする厚膜抵抗体。

【請求項2】 前記 RuO_2 の比表面積は、 $30 \sim 80\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1に記載の厚膜抵抗体。

【請求項3】 前記 RuO_2 の表面には、 $RuO_2 : 100\text{wt\%}$ に対して $0.8 \sim 4\text{wt\%}$ の K_2O が付着していることを特徴とする請求項1又は2に記載の厚膜抵抗体。

【請求項4】 遷移金属酸化物と B_2O_3 とを含有する添加ガラスが添加されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の厚膜抵抗体。

【請求項5】 5wt\% 以下の遷移金属の酸化物が添加されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の厚膜抵抗体。

【請求項6】 前記 $SiO_2 - B_2O_3 - K_2O$ ガラスには、 ZrO_2 粒子が $1 \sim 20\text{wt\%}$ 添加されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の厚膜抵抗体。

【請求項7】 前記 ZrO_2 粒子は、平均粒径 (D_50) が $3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項6に記載の厚膜抵抗体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、鉛を含有しない厚膜抵抗体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、セラミック基板の表面に抵抗体を厚膜法で形成する場合、厚膜抵抗体ペーストで厚膜抵抗体パターンを印刷し、これを焼成して厚膜抵抗体を形成するようにしている。現在、厚膜抵抗体は、その温度特性と抵抗値範囲の広さで、 Ru 酸化物とガラスとの混合物が一般的に用いられている。しかし、厚膜抵抗体に用いられているガラスは、以下の理由で、鉛 (Pb) を含有していた。

【0003】 (1) 厚膜抵抗体の電気抵抗は、導電物質 (Ru 酸化物) の微粉末どうしの接触による抵抗と、導電物質間のガラスの薄い膜を通じて得られる抵抗の両方で成り立っている。しかし、 $100\text{k}\Omega/\square$ 以上の高抵抗の厚膜抵抗体を形成する場合は、導電物質を少なくするため、導電物質間のガラスの膜を通じて得られる抵抗が支配的となり、焼成過程の僅かな変動で抵抗値が変化しやすい。この対策のために、 RuO_2 より抵抗率が高い

$Pb_2Ru_2O_6$ 、 $Bi_2Ru_2O_7$ 等の Ru 複合酸化物を導電物質として用いて、導電物質の配合割合を多くすることで、導電物質の接触による電気伝導の割合を多くする方法が採用されている。

【0004】しかし、 Ru 複合酸化物は焼成過程で部分的に分解し、厚膜抵抗体の特性を不安定にしてしまう。例えば、 $Bi_2Ru_2O_7$ の場合は、次のように分解する。 $Bi_2Ru_2O_7 \rightarrow 2RuO_2 + Bi_2O_3$ この分解により、厚膜抵抗体中に RuO_2 と $Bi_2Ru_2O_7$ とが混在する。このような分解を防ぐために、厚膜抵抗体のガラスに PbO 含有ガラスを用いる必要がある。

【0005】(2) 厚膜抵抗体のガラスに PbO を含ませると、ガラスの融点や熱膨張係数等の特性を容易に調整することができ、厚膜抵抗体の特性調整が容易である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、環境問題から、鉛の使用は好ましくなく、鉛を使用しない厚膜抵抗体を早急に開発する必要がある。

【0007】また、厚膜抵抗体の長期の安定性を確保するためには、セラミック基板から厚膜抵抗体に圧縮力を加えてマイクロクラックの進行を防ぐ必要があり、そのために、厚膜抵抗体の熱膨張係数をセラミック基板の熱膨張係数よりも小さくする必要があるが、 Ru 複合酸化物の熱膨張係数は、 $8.0 \sim 10.0 \times 10^{-6}/\text{°C}$ であり、低熱膨張のセラミック基板の熱膨張係数 ($4 \sim 6 \times 10^{-6}/\text{°C}$) よりもかなり大きいため、セラミック基板に対しては熱膨張係数の小さい RuO_2 ($5 \sim 6 \times 10^{-6}/\text{°C}$) を導電物質として使用することが望ましい。

【0008】しかし、前述したように、 RuO_2 は、抵抗率が Ru 複合酸化物よりも小さいため、 $100\text{k}\Omega/\square$ 以上の高抵抗を RuO_2 系の厚膜抵抗体で形成する場合は、 RuO_2 の配合割合を少なくしてガラスの配合割合を多くする必要があり、焼成過程の僅かな変動で抵抗値が変化しやすい。

【0009】また、厚膜抵抗体に圧縮力を加えるために、厚膜抵抗体の表面にオーバーコートガラスを印刷して両者を同時焼成する方法が提案されているが、この方法は、印刷工程数が増加して、生産能率が低下する欠点がある。しかも、焼成後の厚膜抵抗体の抵抗値の調整

(レーザートリミング) をオーバーコートガラスを通して行わなければならないため、レーザートリミング時に使用する抵抗値測定用プローブがガラスで汚れてしまい、その汚れで抵抗値の測定誤差が大きくなり、トリミング精度が低下するという欠点もある。

【0010】本発明はこのような事情を考慮してなされたものであり、従ってその目的は、鉛を含有せず、しかも、焼成過程の変動の影響を受けにくい抵抗値の安定した厚膜抵抗体を、オーバーコートガラスなしで形成でき、生産性、トリミング性、品質を向上することができる厚膜抵抗体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の請求項1の厚膜抵抗体は、RuO₂とSiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスとを含み、そのガラスの組成は、次の通りである。

6.0wt%≤SiO₂≤8.5wt%

1.5wt%≤B₂O₃≤4.0wt%

0.1wt%≤K₂O≤1.0wt%

不純物≤3wt%

【0012】厚膜抵抗体は、ほとんどの場合、900°C以下で焼成され、一般的には850°C程度で焼成されることが多い。これは、セラミック基板の表層導体として、Ag、Au等の低融点金属を用いるためと、RuO₂の蒸発防止のためである。厚膜抵抗体を850°Cで焼成するには、厚膜抵抗体に含むガラスの転移点が650°C以下であることが望ましい。

【0013】本発明の厚膜抵抗体に含まれるSiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスは、上記の組成とすることで、ガラス転移点が650°C以下となり、850°Cで焼成することができる。この場合、ガラス中のK₂Oがガラス転移点を下げる役割を果たすため、K₂Oが0.1wt%よりも少ないと、ガラス転移点が650°Cよりも高くなってしまい、厚膜抵抗体を850°Cで焼成することが困難である。K₂Oの他に、Na₂O、Li₂O等でもガラス転移点を下げることができるが、Na₂OやLi₂Oを使用すると、抵抗温度係数(TEC: temperature coefficient of resistance)がマイナス側に大きく変化するため、厚膜抵抗体の温度特性が悪化する。この点、本発明のように、K₂Oを使用すれば、厚膜抵抗体の温度特性を悪化させることなく、ガラス転移点を下げることができる。

【0014】但し、ガラス中のK₂Oが多くなりすぎると、ガラスの熱膨張係数(TEC: coefficient of thermal expansion)が大きくなるため、K₂Oの配合量を必要に多くすることは好ましくない。本発明のように、ガラス中のK₂Oの配合量が1.0wt%以下であれば、ガラスの熱膨張係数が6.0×10⁻⁶/°C以下となり、RuO₂(熱膨張係数: 5~6×10⁻⁶/°C)と混合した厚膜抵抗体の熱膨張係数が6.0×10⁻⁶/°C以下となる。このため、この厚膜抵抗体を低熱膨張(4~6×10⁻⁶/°C)のセラミック基板に形成した場合、厚膜抵抗体に圧縮力が加わるか、又は僅かな引張力が加わるだけであり、大きな引張力は加わらない。これにより、レーザートリミング後の抵抗値の変化は小さく、安定した厚膜抵抗体を得ることができる。

【0015】この場合、請求項2のように、RuO₂は、比表面積が3.0~8.0m²/gのものを使用すると良い。つまり、RuO₂は、比表面積が小さくなるほど、電荷が集中しやすくなり、ESD(electro static discharge)特性が低下する傾向がある。後述する本發

明者の試験結果によれば、RuO₂の比表面積が3.0m²/g以上であれば、好ましいESD特性を確保することができる。しかし、RuO₂の比表面積が8.0m²/gを越えると、RuO₂の酸化触媒作用が強くなって、有機物を自然発火させるおそれがあるため、RuO₂の比表面積は8.0m²/g以下であることが好ましい。

【0016】また、請求項3のように、RuO₂の表面に、RuO₂:1.00wt%に対して、0.8~4wt%のK₂Oが付着している状態にすると良い。RuO₂の表面のK₂Oは、RuO₂の製造過程で付着させる。RuO₂の表面のK₂Oは、SiO₂-B₂O₃-K₂OガラスとRuO₂との濡れ性を向上させ、ガラスを介して得られる導通を安定させて、焼成温度の変化による抵抗値変化(焼成温度依存性)を小さくする役割を果たすと共に、電荷の集中を防止して、ESD特性を向上させる役割も果たす。RuO₂の表面のK₂Oは、0.8wt%未満では上記の効果が小さく、また、4wt%よりも多いと、ガラスの導通抵抗が低下して、抵抗温度係数がマイナスに大きく変化するため、RuO₂表面のK₂O付着量は、0.8~4wt%にすることが好ましい。

【0017】また、請求項4のように、遷移金属の酸化物とB₂O₃とを含有する添加ガラスを厚膜抵抗体に添加するようにしても良い。この添加ガラス中の遷移金属を含む硼酸塩は、電子伝導による導電性があり、半導体的性質を示す。従って、この添加ガラスは、サーボ電圧が印加されたときに、電荷が局部的に集中するのを防ぎ、厚膜抵抗体のガラスの破壊を防止する役割を果たす。この特性から、シート抵抗値が大きい場合には、添加ガラスの添加効果が大きくなる。但し、この添加ガラスは半導体的性質を示すため、抵抗温度係数がマイナスにシフトする。従って、抵抗温度係数とESD特性の両方を満足させるには、例えば1.00kΩ/□の厚膜抵抗体の場合、添加ガラスの添加量を3~15wt%にすることができる。

【0018】また、請求項5のように、5wt%以下の遷移金属酸化物を添加しても良い。厚膜抵抗体への遷移金属酸化物の添加量が5wt%以下であれば、遷移金属酸化物の添加量を調整することで、厚膜抵抗体の抵抗温度係数を任意に調整することができる。尚、遷移金属酸化物の添加量が5wt%を越えると、抵抗値が安定しないおそれがある。

【0019】ところで、厚膜抵抗体は、電流が流れるとき、自己発熱し、温度が上昇する。厚膜抵抗体は、温度変化によって抵抗値が変化する温度特性があるため、発熱による温度上昇量が大きくなるほど、厚膜抵抗体の抵抗値の変化量が大きくなり、安定した電気的特性が得られない。更に、厚膜抵抗体が耐熱限界を越えて温度上昇すると、厚膜抵抗体にクラックが生じてしまう。従って、電気的特性、耐熱性の両面から、厚膜抵抗体の放熱

性を高めて、発熱による温度上昇をできるだけ少なくすることが望ましい。

【0020】しかし、厚膜抵抗体は、抵抗温度係数（TCR）やESD等の電気的特性を向上させるために、熱伝導率の小さいガラスが用いられる。これにより、厚膜抵抗体の熱伝導性（放熱性）が悪くなるため、発熱による温度上昇を許容範囲内に抑えるには、厚膜抵抗体に供給する最大電力を少なくして厚膜抵抗体の発熱を少なくする必要があり、その分、耐電力性（耐熱性）が低くなる。特に、熱伝導率の小さいガラスセラミック基板上に厚膜抵抗体を形成する場合は、厚膜抵抗体の放熱性が更に悪くなり、耐電力性が更に低くなる。

【0021】そこで、請求項6のように、厚膜抵抗体のガラスであるSiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスに、ZrO₂粒子を1～20wt%添加するようにすると良い。ここで、ZrO₂粒子は、ガラスよりも熱伝導率が大きく、しかも、厚膜抵抗体の焼成温度（900°C以下）ではZrO₂粒子とSiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスとが反応しないため、SiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスに適量のZrO₂粒子を添加すれば、厚膜抵抗体の電気的特性を劣化させることなく、厚膜抵抗体の熱伝導率を大きくして放熱性を高めることができ、耐電力性を向上させることが可能となる。ここで、ZrO₂粒子の添加量の適正範囲は、後述する実験結果から、1～20wt%であることが確認されている。

【0022】但し、厚膜抵抗体中のZrO₂粒子の分散

状態が不均一であると、厚膜抵抗体中のZrO₂粒子の少ない部分で局部的な発熱が生じて、局部的な温度上昇によって耐電力性が低下し、ZrO₂粒子の添加効果が少なくなる。本発明者らの実験結果によれば、ZrO₂粒子の粒径が大きいと、ZrO₂粒子を厚膜抵抗体全体に均一に分散させるのが難しく、ZrO₂粒子の添加効果が少なくなる。

【0023】そこで、請求項7のように、ZrO₂粒子の平均粒径（D50）を3μm以下にすることが望ましい。この粒径であれば、ZrO₂粒子を厚膜抵抗体全体にほぼ均一に分散させることが可能となり、ZrO₂粒子の添加効果が大きくなる。

【0024】

【発明の実施の形態】【実施例1】実施例1の厚膜抵抗体は、RuO₂とSiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスとを主成分とし、後述する添加物（添加ガラス、遷移金属の酸化物）は添加されていない。ここで使用するSiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスの組成は、60wt%≤SiO₂≤85wt%、15wt%≤B₂O₃≤40wt%、0.1wt%≤K₂O≤10wt%、不純物≤3wt%である。

【0025】本発明者らは、下記の表1の組成のガラスA～Gを作製し、各ガラスA～Gの熱膨張係数（TEC）とガラス転移点を測定した。

【0026】

【表1】

ガラスの種類

ガラス種類	SiO ₂ (wt%)	B ₂ O ₃ (wt%)	K ₂ O(wt%)	Na ₂ O(wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	MgO(wt%)	CaO(wt%)	ZnO(wt%)	Li ₂ O(wt%)	TEC($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	転移点(°C)
A	79.7	16.9	2.3	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	490
B	77.6	16.8	4.6	0.1	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	485
C	75.6	21.1	2.3	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1	490
D	73.5	21.1	4.4	0.1	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	486
E	75.6	16.8	6.3	0.1	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	4.2	492
F	69.6	27.3	1.8	0.2	0.8	0.0	0.5	0.0	0.0	3.2	500
G	72.6	15.8	10.0	0.0	1.3	0.1	0.2	0.0	0.0	5.5	484

【0027】この表1のガラスA～Gの組成は、69.6wt%≤SiO₂≤79.7wt%、15.8wt%≤B₂O₃≤27.3wt%、1.0wt%≤K₂O≤10.0wt%である。各ガラスA～Gの熱膨張係数（TEC）は、2.8～5.5×10⁻⁶/°Cであり、ガラス転移点は、484～500°Cである。

【0028】表1の各ガラスA～GをそれぞれRuO₂と混合して、下記の表2に示す7種類の厚膜抵抗体のサンプルを作製し、各サンプルのシート抵抗値、抵抗温度係数（TCR）、ESDによる抵抗値変化率及び焼成温度依存性を測定したので、その測定結果を下記の表2に

示す。尚、各厚膜抵抗体のサンプルは、図6に示すように、CaO-A₁2O₃-SiO₂-B₂O₃系の低温焼成セラミック基板に形成され、サイズは、線幅1.0mm、長さ2.0mmとなっている。厚膜抵抗体のサンプルの両端部は、低温焼成セラミック基板に形成された電極導体（銀導体）上に重ねて形成されている。後述する表3、表4、表6～表8のサンプルも全て図6に示すように形成されている。

【0029】

【表2】

添加物を含まない厚膜抵抗体の特性

サンプル	RuO ₂			ガラス			シート 抵抗値 (Ω/□)	TCR (×10 ⁻⁴ /℃)	ESD (%)	焼成温度 依存性 (%/℃)	トリミング後 熱サイクル (1000サイクル) (%)
	K ₂ O	BET	配合量 (wt%)	種類	BET	配合量 (wt%)					
1	2.4	45	7.5	A	17.1	92.5	95,000	-68	-9.5	-0.7	+0.3
2	2.4	45	7.2	B	15.5	92.8	103,000	-90	-9.2	-0.6	+0.3
3	2.4	45	7.5	C	16.6	92.5	108,000	-92	-9.1	-0.7	+0.3
4	2.4	45	7.2	D	15.1	92.8	90,000	-90	-9.2	-0.7	+0.5
5	2.4	45	6.8	E	15.4	93.2	92,000	-93	-9.5	-0.6	+0.7
6	2.4	45	7.5	F	13.6	92.5	97,000	-98	-9.3	-0.6	+0.3
7	2.4	45	7.5	G	14.5	92.5	92,000	-98	-9.7	-0.5	+0.8

【0030】各厚膜抵抗体のサンプル1～7は、RuO₂の表面に、RuO₂ : 100 wt%に対して、2.4 wt%のK₂Oが付着し、RuO₂の比表面積(BET)は4.5 m²/gであり、ガラスの比表面積(BET)は13.6～17.1 m²/gである。各サンプル1～7のシート抵抗値は、90～108 kΩ/□であり、抵抗温度係数(TCR)は、-68～-98 × 10⁻⁶/℃であり、ESDによる抵抗値変化率は、-9.1～-9.7%であり、焼成温度依存性は、-0.5～-0.7%/℃である。各サンプル1～7は、抵抗温度係数(TCR)、ESDによる抵抗値変化率、焼成温度依存性の全てのデータが好ましい範囲に収まっている。

【0031】尚、ESDによる抵抗値変化率の測定は、

2 kVの電圧を5パルス印加して行った。また、焼成温度依存性は、焼成温度の変化に対する抵抗値の変化率(%/℃)であり、例えば、850℃で焼成したときのシート抵抗値が100 kΩ/□で、840℃で焼成したときのシート抵抗値が93 kΩ/□であれば、焼成温度依存性は次のように算出される。

$$[(100 - 93) / (850 - 840)] \times 100 = 0.7\%/\text{°C}$$

次に、RuO₂の比表面積(BET)の好ましい範囲を評価するために行った試験の結果を下記の表3に示す。

【0033】

【表3】

RuO₂ の比表面積の評価

サンプル	RuO ₂			ガラス			シート 抵抗値 (Ω/□)	TCR (×10 ⁻⁴ /℃)	ESD (%)	焼成温度 依存性 (%/℃)	トリミング後 熱サイクル (1000サイクル) (%)
	K ₂ O	BET	配合量 (wt%)	種類	BET	配合量 (wt%)					
8	2.4	22	7	A	17.1	93	212,000	-68	-25.6	-0.9	+0.3
9	2.4	33	7	A	17.1	93	221,000	-70	-18.7	-0.9	+0.6
10	2.4	45	7	A	17.1	93	227,000	-75	-15.8	-0.9	+0.4
11	2.4	76	7	A	17.1	93	233,000	-65	-11	-0.8	+0.2

【0034】各サンプル8～11は、RuO₂の比表面積(BET)以外の条件を同一にして、RuO₂の比表面積(BET)のみを変化させたものである。この試験で測定されたRuO₂の比表面積(BET)とESDによる抵抗値変化率との関係は図1にグラフで表されている。

【0035】表3から明らかなように、RuO₂の比表面積(BET)が変化しても、抵抗温度係数(TCR)と焼成温度依存性はあまり変化しないが、RuO₂の比表面積が小さくなるほど、電荷が集中しやすくなり、ESD特性が低下する傾向がある。一般に、ESDによる抵抗値変化率は、-10%より小さい方が好ましいの

で、RuO₂の比表面積(BET)は3.0 m²/g以上であることが好ましい(図1参照)。しかし、RuO₂の比表面積(BET)が8.0 m²/gよりも大きくなると、RuO₂の酸化触媒作用が発生しやすくなり、自然発火するおそれがあるため、RuO₂の比表面積(BET)は8.0 m²/g以下であることが好ましい。

【0036】次に、RuO₂の表面に付着したK₂Oの付着量の好ましい範囲を評価するために行った試験の結果を表4に示す。この試験結果は、図2、図3にグラフで表されている。

【0037】

【表4】

RuO₂ 表面のK₂Oの付着量の評価

サンプル	RuO ₂			ガラス			シート抵抗値 (Ω/□)	TCR (×10 ⁴ /℃)	ESD (%)	焼成温度 依存性 (%/℃)	トリミング後 熱サイクル (1000サイクル) (%)
	K ₂ O	BET	配合量 (wt%)	種類	BET	配合量 (wt%)					
12	0	31	15.5	A	17.1	84.5	96,000	360	-30	-6	+0.6
13	0.8	33	11	A	17.1	89	97,000	70	-9.5	-0.87	+0.4
14	2.4	33	7.5	A	17.1	92.5	98,000	3	-8.5	-0.71	+0.3
15	3.2	32	7.5	A	17.1	92.5	102,000	-50	-7.5	-0.51	+0.3
16	4.4	33	7.5	A	17.1	92.5	95,000	-190	-7	-0.55	+0.3

【0038】RuO₂ の表面のK₂Oは、SiO₂ - B₂O₃ - K₂OガラスとRuO₂との濡れ性を向上させ、ガラスを介して得られる導通を安定させて、焼成温度の変化による抵抗値変化（焼成温度依存性）を小さくする役割を果たすと共に、電荷の集中を防止してESD特性を向上させる役割も果たす。

【0039】サンプル12は、RuO₂ の表面にK₂Oが付着していないため、電荷の集中が発生しやすくなり、ESDによる抵抗値変化率が大きくなり過ぎ、好ましい範囲から外れてしまう。しかも、RuO₂ の表面にK₂Oが付着していない場合は、SiO₂ - B₂O₃ - K₂OガラスとRuO₂との濡れ性が低下して、ガラスを介して得られる導通が安定しないため、焼成温度の変化による抵抗値変化（焼成温度依存性）が大きくなり過ぎ、好ましい範囲から外れてしまう（焼成温度依存性は-1%/℃より小さい方が好ましい）。

【0040】これに対し、RuO₂ の表面に、RuO₂ : 100wt%に対して、0.8wt%以上のK₂Oが付着している場合（サンプル13～16）は、ESDによる抵抗値変化率と焼成温度依存性が共に好ましい範囲に収まる。これは、RuO₂の表面のK₂Oが、SiO₂ - B₂O₃ - K₂OガラスとRuO₂との濡れ性を向上させ、ガラスを介して得られる導通を安定させて、焼成温度の変化による抵抗値変化（焼成温度依存性）を小さくする役割を果たすと共に、電荷の集中を防止してESD特性を向上させる役割も果たすためである。

【0041】但し、RuO₂ 表面のK₂O付着量が4.4wt%のサンプル16では、K₂O付着量が多くなり過ぎてガラスの導通抵抗が低下し、抵抗温度係数（TCR）がマイナスに大きく変化する。従って、RuO₂ 表

面のK₂O付着量は、0.8～4wt%にすることが好ましい。

【0042】表1に示すように、ガラスの熱膨張係数が2.8～5.5 × 10⁻⁶/℃であるため、厚膜抗体の熱膨張係数は6.0 × 10⁻⁶/℃以下となり、オーバーコートガラスなしでも、トリミング後の抵抗値の変化は小さい。また、RuO₂ 表面にK₂Oを付着させているため、ガラスとRuO₂との濡れ性が良く、焼成過程の変動の影響を受けにくい。このため、100kΩ/□以上の高抵抗体も安定して形成できると共に、PbOを含ませる必要がない。

【0043】また、オーバーコートガラスを必要としないため、トリミング時に使用する抵抗値測定用プローブがガラスで汚れることがなくなり、抵抗値の測定を精度良く行うことができ、トリミング精度を向上できる。

【0044】[実施例2] 実施例2の厚膜抗体は、RuO₂ とSiO₂ - B₂O₃ - K₂Oガラスとの混合物に、遷移金属酸化物とB₂O₃とを含有する添加ガラスを添加し、或は、5wt%以下の遷移金属酸化物を添加している。ここで用いる遷移金属酸化物はZn、Fe、Co、Mn、Cu、Ta、Cr、Ti等の酸化物である。

【0045】本発明者らは、下記の表5の組成の添加ガラス101～104を作製し、この添加ガラス101～104を用いて下記の表6に示すサンプル21～38を作製し、各サンプル21～38のシート抵抗値、抵抗温度係数（TCR）、ESDによる抵抗値変化率及び焼成温度依存性を測定したので、その測定結果を下記の表6に示す。

【0046】

【表5】

添加ガラスの種類

添加ガラス	SiO ₂ (wt%)	B ₂ O ₃ (wt%)	K ₂ O (wt%)	Na ₂ O (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	CuO (wt%)	ZnO (wt%)	Ta ₂ O ₅ (wt%)	MnO ₂ (wt%)	TEC (×10 ⁴ /℃)	転移点 (℃)
101	6.2	28.4	0	0	0	0	0	57.3	4.5	0		
102	0	33.2	0	0	0.4	0	0	65.4	0	0	4.16	568
103	5	30	0	0	0	0	0	65	0	0		
104	15	35	0	0	0	0	50	0	0	0		

【0047】

【表6】
添加物入りの厚膜導体の特性

サンプル	RuO ₂			ガラス			遷移金属酸化物		添加ガラス		シート抵抗値	TCR	ESD	焼成温度依存性	トミング後熟サイクル(1000サイクル)(%)
	K ₂ O	BET	配合量(wt%)	種類	BET	配合量(wt%)	種類	配合量(wt%)	種類	配合量(wt%)	(Ω/□)	(×10 ⁶ /℃)	(%)	(%/℃)	
21	2.4	45	7	A	17.5	93		0	103	1	256,000	103	-150	-9.8	+0.5
22	2.4	45	8	A	17.5	92		0	103	1	25,000	10	72	-2.2	+0.4
23	2.4	45	7	A	17.5	93		0	103	2	290,000	-240	-7.2	-0.7	+0.3
24	2.4	45	8	A	17.5	92		0	103	2	31,000	-3	-1.7	-0.7	+0.3
25	2.4	45	7	A	17.5	93		0	103	5	380,000	-330	-2.4	-0.8	+0.4
26	2.4	45	8	A	17.5	92		0	103	5	48,000	-29	-0.8	-0.8	+0.5
27	2.4	45	7	A	17.5	93		0	103	10	420,000	-380	-1.3	-0.8	+0.3
28	2.4	45	8	A	17.5	92		0	103	10	61,000	-40	-1.1	-0.7	+0.4
29	2.4	45	7	A	17.5	93	CuO	1	103	5	240,000	-170	-4.3	-0.8	+0.3
30	2.4	45	8	A	17.5	92	CuO	1	103	5	35,000	21	-1.5	-0.8	+0.3
31	2.4	45	6	A	17.5	94	CuO	2	103	5	180,000	-98	-9.5	-0.8	+0.4
32	2.4	45	7	A	17.5	93	CuO	2	103	5	510,000	69	-6.6	-0.8	+0.3
33	2.4	45	7	A	17.5	93	CuO	2	101	5	170,000	-87	-9.1	-0.8	+0.2
34	2.4	45	7	A	17.5	93	Cu ₂ O	2	102	5	174,000	-93	-9.3	-0.7	+0.4
35	2.4	45	7	A	17.5	93	104	4	103	5	186,000	-95	-9.2	-0.7	+0.3
36	3.2	32	8	B	15.5	92	104	4	103	5	97,000	-8	-2.4	-0.6	+0.4
37	0.8	33	11	D	15.1	89	104	1	102	7	105,000	-18	-3.3	-0.7	+0.4
38	4.4	33	6	A	17.1	94	CuO	3	103	10	133,000	-145	-8.8	-0.8	+0.4

【0048】添加ガラス101～104は、B₂O₃を28.4～35wt%含有し、遷移金属酸化物であるZnO又はCuOを50～65.4wt%含有している。各厚膜抵抗体のサンプル21～38は、RuO₂の表面に、RuO₂:100wt%に対して、0.8～4.4wt%のK₂Oが付着し、RuO₂の比表面積(BET)は32～45m²/gであり、ガラスの比表面積(BET)は、15.1～17.5m²/gである。

【0049】サンプル29～34、38には、遷移金属酸化物であるCuO又はCu₂Oが1～3wt%添加さ

れている。各サンプル21～38の添加ガラスの添加量は、1～10wt%である。尚、サンプル35～37には、CuOを含有する添加ガラス104が遷移金属酸化物の代わりに添加されている。従って、サンプル35～37には、2種類の添加ガラスが添加されている。

【0050】次に、添加ガラスの添加効果を評価するために行った試験の結果を、表7に示す。

【0051】

【表7】

添加ガラスの添加効果の評価

サンプル	RuO ₂			ガラス			添加ガラス		シート抵抗値	TCR	ESD	焼成温度依存性	トミング後熟サイクル(1000サイクル)(%)
	K ₂ O	BET	配合量(wt%)	種類	BET	配合量(wt%)	種類	配合量(wt%)	(Ω/□)	(×10 ⁶ /℃)	(%)	(%/℃)	
41	2.4	45	7	A	17.1	93		0	227,000	-75	-15.8	-0.9	+0.3
42	2.4	45	8	A	17.1	92		0	19,000	147	-3.6	-0.6	+0.3
43	2.4	45	7	A	17.5	93	103	1	256,000	-150	-9.8	-0.7	+0.3
44	2.4	45	8	A	17.5	92	103	1	25,000	72	-2.2	-0.7	+0.3
45	2.4	45	7	A	17.5	93	103	2	290,000	-240	-7.2	-0.7	+0.4
46	2.4	45	8	A	17.5	92	103	2	31,000	-3	-1.7	-0.7	+0.4
47	2.4	45	7	A	17.5	93	103	5	380,000	-330	-2.4	-0.8	+0.5
48	2.4	45	8	A	17.5	92	103	5	48,000	-29	-0.8	-0.8	+0.6
49	2.4	45	7	A	17.0	93	103	10	420,000	-380	-1.3	-0.8	+0.6
50	2.4	45	8	A	17.5	92	103	10	61,000	-40	-1.1	-0.7	+0.7

【0052】添加ガラス103中の遷移金属(Zn)を含む硼酸塩は、電子伝導による導電性があり、半導体的性質を示す。従って、この添加ガラス103は、サージ

電圧が印加された時に、電荷が局部的に集中するのを防ぎ、厚膜抵抗体のガラスの破壊を防止する役割を果たす。この特性から、シート抵抗値が大きい場合に、添加

ガラス103の添加効果が大きくなる。

【0053】表7のデータから求めた添加ガラス103の添加量とESDによる抵抗値変化率とシート抵抗値との関係を図4にグラフで表している。図4から明らかなように、シート抵抗値が100kΩ/□よりも小さい場合は、添加ガラス103を添加しなくても、良好なESD特性を確保できるが、シート抵抗値が100kΩ/□よりも大きい場合は、添加ガラス103を添加しないと、ESD特性が悪くなり、添加ガラス103の添加量

CuOの添加効果の評価

サンプル	RuO ₂			ガラス			遷移金属酸化物		添加ガラス		シート抵抗値	TCR	ESD	焼成温度	リミング後 熱サイクル (1000サイクル) (%)
	K ₂ O	BET	配合量 (wt%)	種類	BET	配合量 (wt%)	種類	配合量 (wt%)	種類	配合量 (wt%)	(Ω/□)	(×10 ⁻⁴ ℃)	(%)	依存性 (%/℃)	
51	2.4	45	7	A	17.5	93		0	103	5	380,000	-330	-2.4	-0.8	+0.3
52	2.4	45	8	A	17.5	92		0	103	5	48,000	-29	-0.8	-0.8	+0.3
53	2.4	45	7	A	17.5	93	CuO	1	103	5	240,000	-170	-4.3	-0.8	+0.3
54	2.4	45	8	A	17.5	92	CuO	1	103	5	35,000	21	-1.5	-0.8	+0.4
55	2.4	45	6	A	17.5	94	CuO	2	103	5	180,000	-98	-9.5	-0.8	+0.4
56	2.4	45	7	A	17.5	93	CuO	2.5	103	5	510,000	-69	-6.6	-0.9	+0.5

【0056】表8のデータから求めたCuOの添加量と抵抗温度係数(TCR)とシート抵抗値との関係を図5にグラフで表している。この図5から明らかなように、シート抵抗値が100kΩ/□よりも小さい場合は、CuOを添加しなくても、抵抗温度係数(TCR)が小さいが、シート抵抗値が100kΩ/□よりも大きい場合は、CuOを添加しないと、抵抗温度係数(TCR)が大きくなり、CuOの添加量が増えるほど、抵抗温度係数(TCR)が小さくなる。従って、シート抵抗値が100kΩ/□よりも大きい場合は、CuOを適量添加することで、抵抗温度係数(TCR)を効果的に改善できる。但し、CuOの添加量が5wt%を越えると、抵抗値が安定しないおそれがあるため、CuOの添加量は5wt%以下であることが好ましい。その他、実施例2も前記実施例1と同じ効果を得ることができる。

【0057】[実施例3]ところで、厚膜抵抗体は、電流が流れると、自己発熱し、温度が上昇する。厚膜抵抗体は、温度変化によって抵抗値が変化する温度特性があるため、発熱による温度上昇量が大きくなるほど、厚膜抵抗体の抵抗値の変化量が大きくなり、安定した電気的特性が得られない。更に、厚膜抵抗体が耐熱限界を越えて温度上昇すると、厚膜抵抗体にクラックが生じてしまう。従って、電気的特性、耐熱性の両面から、厚膜抵抗体の放熱性を高めて、発熱による温度上昇をできるだけ少なくすることが望ましい。

【0058】しかし、厚膜抵抗体は、抵抗温度係数(TCR)やESD等の電気的特性向上させるために、熱

が増えるほど、ESD特性が向上する。従って、シート抵抗値が100kΩ/□よりも大きい場合は、添加ガラスを適量添加することで、ESD特性を効果的に改善できる。

【0059】次に、遷移金属酸化物であるCuOの添加効果を評価するために行った試験の結果を表8に示す。

【表8】

【表8】

伝導率の小さいガラスが用いられる。これにより、厚膜抵抗体の熱伝導性(放熱性)が悪くなるため、発熱による温度上昇を許容範囲内に抑えるには、厚膜抵抗体に供給する最大電力を少なくて厚膜抵抗体の発熱を少なくてする必要があり、その分、耐電力性(耐熱性)が低くなる。特に、熱伝導率の小さいガラスセラミック基板上に厚膜抵抗体を形成する場合は、厚膜抵抗体の放熱性が更に悪くなり、耐電力性が更に低くなる。

【0060】そこで、本実施例3では、厚膜抵抗体のガラスであるSiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスに、ZrO₂粒子を添加することで、耐電力性を向上させるようしている。ここで、ZrO₂粒子は、ガラスよりも熱伝導率が大きく、しかも、厚膜抵抗体の焼成温度(900℃以下)ではZrO₂粒子とSiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスとが反応しないため、SiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスに適量のZrO₂粒子を添加すれば、厚膜抵抗体の電気的特性を劣化させることなく、厚膜抵抗体の熱伝導率を大きくして放熱性を高めることができ、耐電力性を向上させることができるとなる。

【0061】本発明者らは、厚膜抵抗体に対するZrO₂粒子の添加効果を評価するために多数のサンプルを作製して、ZrO₂粒子の添加量と、シート抵抗値と、許容最大電力との関係を評価する耐電力性評価試験を行ったので、その試験結果を次の表9に示す。

【表9】

【表9】

ZrO₂の添加効果の評価

サンプル	RuO ₂ (wt%)	ガラス		ZrO ₂ 添加量 (wt%)	シート抵抗値 (Ω/□)	許容最大電力 (W)
		種類	配合量 (wt%)			
61	8	A	92	0	82,000	0.1
62	8	A	91	1	81,000	0.2
63	8	A	87	5	84,000	0.4
64	8	A	82	10	85,000	0.5
65	8	A	72	20	85,000	0.5
66	11	A	89	0	11,000	1.0
67	11	A	79	10	11,500	2.5
68	26	A	74	0	950	0.9
69	26	A	64	10	1,050	2.1
70	36	A	64	0	105	0.9
71	36	A	54	10	115	2.1
72	57	A	43	0	11	0.8
73	57	A	33	10	11	2.2
74	8	B	92	0	97,000	0.2
75	8	B	82	10	99,000	0.6
76	8	C	92	0	92,000	0.1
77	8	C	82	10	95,000	0.5
78	8	D	92	0	77,000	0.2
79	8	D	82	10	79,000	0.5
80	8	E	92	0	75,000	0.1
81	8	E	82	10	76,000	0.5
82	8	F	92	0	83,000	0.2
83	8	F	82	10	84,000	0.5

【0062】この表9に示された各厚膜抵抗体のサンプル61～83は、ガラスセラミック基板上に1mm×1mmの四角形に印刷・焼成して形成した。ガラスセラミック基板は、CaO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃系ガラス60wt%とアルミナ40wt%との混合物からなるガラスセラミック基板（低温焼成セラミック基板）を用いた。各厚膜抵抗体に配合したガラスA, B, C, D, E, Fの組成は前掲した表1に示されている。また、各厚膜抵抗体に添加したZrO₂粒子は、平均粒径(D50)が3μm以下のものを用いた。尚、平均粒径(D50)は、累積粒度分布の微粒側から累積50%の粒径である。

【0063】この耐電力性評価試験では、各サンプル61～83の厚膜抵抗体に、5秒間、電圧を印加し、厚膜抵抗体の抵抗値の変化率が0.1%以下である最大の電圧を許容最大電圧とし、この許容最大電圧と厚膜抵抗体の抵抗値とから次式により許容最大電力を算出した。

$$\text{許容最大電力} = (\text{許容最大電圧})^2 / \text{抵抗値}$$

【0064】表9に示すように、厚膜抵抗体のガラスとして、いずれのガラスA, B, C, D, E, Fを用いた場合でも、ZrO₂粒子を添加したサンプルは、ZrO₂粒子を添加しないサンプルと比較して、許容最大電力が顕著に増加することが確認された。

【0065】また、ガラスAを用いたサンプル61～65から明らかなように、ZrO₂粒子の添加量が1～10wt%の範囲では、ZrO₂粒子の添加量が増加するほど許容最大電力が増加するが、ZrO₂粒子の添加量が10～20wt%の範囲では、許容最大電力がほとん

ど変化しない。従って、ZrO₂粒子の添加量の上限値は20wt%程度とすると良い。また、ZrO₂粒子の添加量が1wt%よりも少ないと、ZrO₂粒子の添加による厚膜抵抗体の熱伝導性向上、耐電力性向上の効果が少ない。従って、ZrO₂粒子の添加量は、1～20wt%であることが好ましい。この範囲内であれば、シート抵抗値の変化が小さく、電気的特性があまり変化せずに、許容最大電力を増加することができる。

【0066】また、本発明者らの実験結果によれば、ZrO₂粒子の平均粒径(D50)が3μmよりも大きいと、ZrO₂粒子を厚膜抵抗体全体に均一に分散させるのが難しく、厚膜抵抗体中のZrO₂粒子の少ない部分で局部的な発熱が生じて、ZrO₂粒子の添加効果が少なくなる。

【0067】これに対し、ZrO₂粒子の平均粒径(D50)を3μm以下にすれば、ZrO₂粒子を厚膜抵抗体全体にほぼ均一に分散させることが可能となり、ZrO₂粒子の添加効果が大きくなる。

【0068】尚、本発明の厚膜抵抗体は、ガラスセラミック基板に印刷・焼成する場合に限定されず、アルミナ基板等の他の種類のセラミック基板に印刷・焼成しても良いことは言うまでもない。

【0069】

【発明の効果】以上の説明から明らかのように、本発明の請求項1の厚膜抵抗体は、RuO₂とSiO₂-B₂O₃-K₂Oガラスとを含み、且つ、そのガラスに0.1～10wt%のK₂Oを含むため、厚膜抵抗体の温度特性を悪化させることなく、ガラス転移点を下げること

ができる。しかも、厚膜抵抗体の熱膨張係数が $6.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となるため、この厚膜抵抗体を低熱膨張($4 \sim 6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)のセラミック基板に形成しても、セラミック基板から厚膜抵抗体に大きな引張力が加わらず、レーザートリミング後の抵抗値の変化は小さく、安定した厚膜抵抗体を得ることができる。

【0070】また、請求項2では、 RuO_2 は、比表面積が $30 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用するため、好ましいESD特性を確保できる。

【0071】また、請求項3では、 RuO_2 の表面に $0.8 \sim 4 \text{ wt\%}$ の K_2O を付着させているので、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ガラスと RuO_2 との濡れ性を向上させて、焼成温度の変化による抵抗値変化(焼成温度依存性)を小さくすることができると共に、電荷の集中を防止してESD特性を向上させることができる。

【0072】また、請求項4では、遷移金属の酸化物と B_2O_3 とを含有する添加ガラスを厚膜抵抗体に添加したので、サージ電圧が印加された時に電荷が局部的に集中するのを防ぎ、厚膜抵抗体のガラスの破壊を防止することができる。

【0073】また、請求項5のように、厚膜抵抗体に 5 wt\% 以下の遷移金属酸化物を添加するようにしたので、遷移金属酸化物の添加量によって厚膜抵抗体の抵抗

温度係数を任意に調整することができる。

【0074】また、請求項6では、厚膜抵抗体のガラスである $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ガラスに、それよりも熱伝導率が大きく且つガラスと反応しない ZrO_2 粒子を $1 \sim 20 \text{ wt\%}$ 添加したので、厚膜抵抗体の電気的特性を劣化させることなく、耐電力性を向上させることができる。

【0075】また、請求項7では、 ZrO_2 粒子の平均粒径(D50)を $3 \mu\text{m}$ 以下にしたので、 ZrO_2 粒子を厚膜抵抗体全体にほぼ均一に分散させることができ、 ZrO_2 粒子の添加効果を大きくできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 RuO_2 の比表面積(BET)とESD特性との関係を測定したデータをグラフで表した図

【図2】 RuO_2 表面の K_2O 付着量とESD特性との関係を測定したデータをグラフで表した図

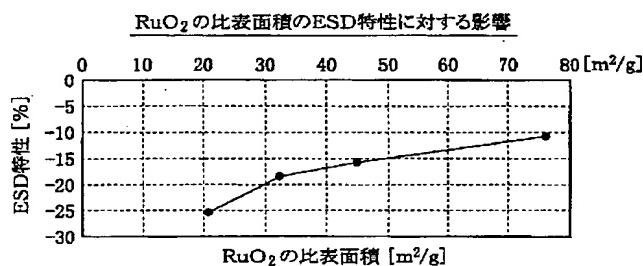
【図3】 RuO_2 表面の K_2O 付着量と焼成温度依存性との関係を測定したデータをグラフで表した図

【図4】添加ガラスの添加効果を測定したデータをグラフで表した図

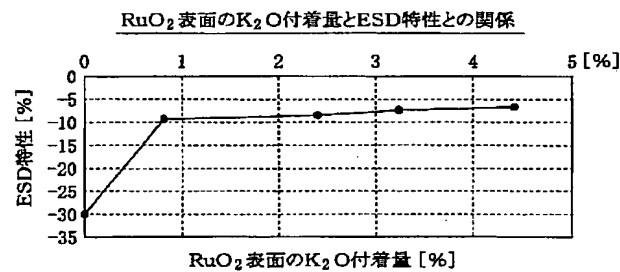
【図5】 CuO の添加効果を測定したデータをグラフで表した図

【図6】厚膜抵抗体のサンプルの形状を示す平面図

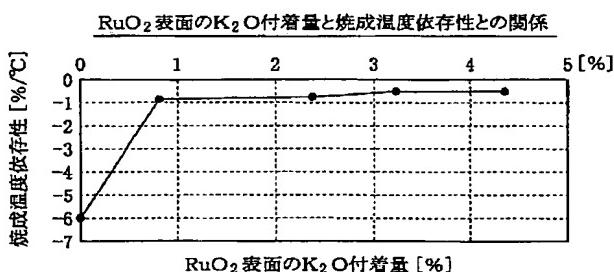
【図1】



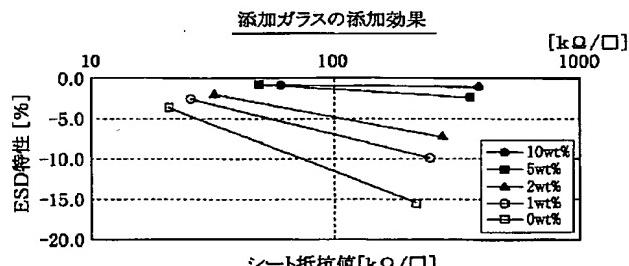
【図2】



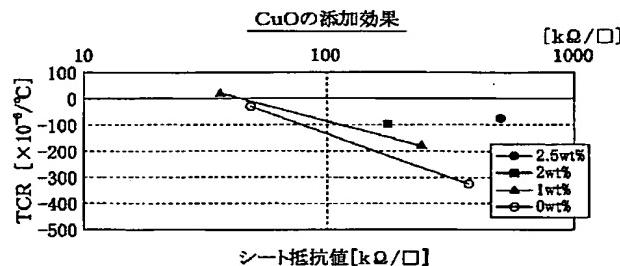
【図3】



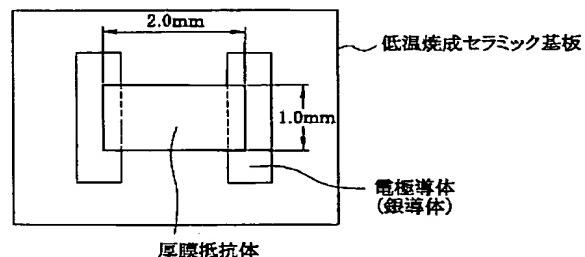
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 樋口 千明

神奈川県厚木市飯山字台ノ岡2453番21号
田中貴金属工業株式会社厚木工場内

(72)発明者 渡辺 嘉伸

神奈川県厚木市飯山字台ノ岡2453番21号
田中貴金属工業株式会社厚木工場内

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB05 DA06
DA07 DB01 DB02 DB03 DC04
DC05 DD01 DE01 DF01 EA01
EB01 EB02 EC02 EC03 ED01
ED02 EE01 EE02 EF01 EG01
FA01 FA10 FB01 FC01 FD01
FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01
FK01 FL01 GA01 GA10 GB01
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03
HH05 HH07 HH09 HH11 HH13
HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03
JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03
KK05 KK07 KK10 MM05 NN26
NN30 NN32 PP01
5E033 AA18 AA27 BB02 BB06 BC01
BD01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.